

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-130625

⑤Int.Cl.
C 08 G 59/18
// C 08 K 5/54
9/06
C 08 L 63/00
H 01 L 23/30

識別記号
NLD
NKB
NLC
CAH
CAH

厅内整理番号
A-6561-4J
C-6561-4J
B-6561-4J
6845-4J
6845-4J

④公開 昭和63年(1988)6月2日

R-6835-5F 検査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑤発明の名称 半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物

②特願 昭61-276634

②出願 昭61(1986)11月21日

⑦発明者 藤枝 新悦 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
 ⑦発明者 平井 久之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
 ⑦発明者 松本 一高 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内
 ①出願人 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
 ④代理人 弁理士則近憲佑 外1名

明　　細　　書

1. 発明の名称

半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

無機質充填剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤を

a) シラン系カップリング剤

b) 片状オルガノシロキサン化合物

c) ラジカル重合開始剤

から構成される表面処理剤で処理した後、更に残りの原料を混合混練りされていることを特徴とする半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

(産業上の利用分野)

本発明は半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物に関し、更に詳しくは、優れた耐熱衝撃性を有し、リードフレーム及び素子との接着性を有する硬化物を与える半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

近年、半導体装置の封止に関する分野においては、半導体素子の高集成化に伴って、素子上の各種機能単位の細密化、素子ペレット自体の大型化が急速に進んでいる。これらの素子ペレットの変化により封止用樹脂も従来の封止用樹脂では耐熱衝撃性等の要求が満足できなくなってきた。従来、半導体装置の封止用樹脂として用いられている、フェノールノボラック樹脂で硬化させたエポキシ樹脂組成物は耐熱性、高温電気特性、成形性などが優れ、モールド用樹脂の主流となっている。

しかし、この系統の樹脂組成物を用いて大型で、かつ微細な表面構造を有する素子ペレットを封止すると、素子ペレット表面のアルミニウム(AI)パターンを保護するための被覆材であるリンケイ酸ガラス(PSG)膜や塗化ケイ素(SiN)膜に割れを生じたり、素子ペレットに割れを生じたりする。特に冷熱サイクル試験を実施した場合に、その傾向が非常に大きい。その結果、ペレット割れによる素子特性の不良や保護膜の割れに起因する

AZパターンの腐食により不良などを生じる。

その対策としては、封止樹脂の内部封入物に対する応力を小さくし、かつ封止樹脂と素子上のPSG膜やSiN膜などのガラス膜との密着性を大きくする必要がある。しかも、硬化物については、素子表面のAZパターンの腐食を極力防止するために、加水分解性のハロゲン化合物、特に塩素濃度を低くおさえ、かつ吸湿時や高温時の電気絶縁性能を高レベルに保つ必要がある。

そこで、低応力樹脂の分野では、フェノールノボラック樹脂硬化のエポキシ封止樹脂に低応力を付与する成分として、末端官能性の液状ゴム（特開昭57-42720号公報参照）、エポキシ化ブタジエン共重合体（特開昭57-120号公報参照）、アルキルフェノール変性フェノールノボラックエポキシ樹脂（特開昭59-30820号公報参照）、シロキサン変性フェノールノボラックエポキシ樹脂（特開昭58-21417号公報及び同58-34825号公報参照）及び線状オルガノポリシロキサンプロック硬化物の粉末（特開昭58-219218号公報参照）などで変

性する手法が提案されている。

（発明が解決しようとする問題点）

しかしながら、上記した組成物は、いずれも十分な耐熱衝撃性と、リードフレーム及び素子との接着性を兼ね備えた材料とは言えず一般的には低応力を付与する成分によって消融時の粘度が増すため、ワイヤー流れを生じる成形性が低下する製造性が低下するなどの程々の問題点があった。

【発明の構成】

（問題点を解決するための手段と作用）

本発明者らは、上記した問題点を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、硬化物に低応力を付与する無機質充填剤の表面処理手法を見い出し、さらにリードフレーム及び素子との接着性が優れ、成形性の低下しない半導体封止用エポキシ樹脂を完成するに至った。

すなわち、本発明の半導体装置封止用エポキシ樹脂組成物は、無機質充填剤を含有するエポキシ樹脂組成物において、無機質充填剤の表面処理剤として、

- a) シラン系カップリング剤
- b) 液状オルガノシロキサン化合物
- c) ラジカル重合開始剤

から構成される表面処理剤で処理した後、更に残りの原料を混合混練りすることを特徴とするものである。

本発明に係る表面処理剤中の一成分であるシラン系カップリング剤としてはビニルシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、メタアクリル系カップリング剤、アミノシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤などのカップリング剤が挙げられ、反応性機械的強度、電気特性、反応性の点からエポキシシラン系カップリング剤が好ましい。

本発明の液状オルガノシロキサン化合物は、一般にシリコーンオイルと称呼されている化合物であればいかなるものであってもよくその具体例としては、ジメチル系シリコーンオイル、メチルフェニル系シリコーンオイル、フロロシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪

酸変性シリコーンオイルメチルハイドロジェンシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、メチルビニルシロキサン系シリコーンオイルなどが挙げられる。

前記したシリコーンオイルの中でも、作業性の点から粘度(20°C) 500~1000,000cpを有するものが好ましく、特に好ましくは5,000~500,000cpを有するものである。その具体例としては、東芝シリコーン製、TSF-451-1M (20°C 粘度10,000cp)、TSF-451-10M(20°C 粘度100,000cp)などがあげられる。

本発明のラジカル重合開始剤としては、ジアルキルバーオキサイド類、例えばジヒーブチルバーオキサイド、ジクミルバーオキサイド、ヒーブチルクミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジヒーブチルバーオキシヘキサンなど；バーオキシエステル類、例えば、ヒーブチルバーオキシアセテート、ヒーブチルバーオキシフタレート、ヒーブチルバーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルバーオキシ

ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエイトなど；

ジアシルパーオキサイド類、例えば、アセチルパーオキサイド、イソフチリルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカルボネートなど；

ハイドロパーオキサイド類、例えば、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、パラメタンハイドロパーオキサイドなど；

ケトンパーオキサイド類、例えば、メチルエチルケントパーオキサイド、シクロヘキサンノンパーオキサイドなど；

パーオキシケタール類、例えば、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5トリメチルシクロヘキサンなど、およびこれらの混

合物が挙げられ、使用方法は、あらかじめ液状オルガノシロキサン化合物に均一分散した状態で用いられ、使用量は液状オルガノシロキサン化合物100部に対して、0.05~10部が適当である。

なお、本発明の無機質充填剤の表面処理剤は、無機質充填剤100重量部に対して0.1~5重量部、好ましくは0.5~3.5重量部で使用される。

本発明の無機質充填剤としてはジルコン、シリカ、滑融石英ガラス、アルミナ、水酸化アルミニウム、ガラス、石英ガラス、ケイ酸カルシウム、石コウ、炭酸カルシウム、マグネサイト、クレーカオリン、タルク、マイカ、アスペスト、炭化珪素、窒化ホウ素、二酸化モリブデン、鉛化合物、鉛酸化物、亜鉛、チタン白、カーボンブラック、三酸化アンチモンなどが挙げられる。

なお、本発明の無機質充填剤の表面処理剤で処理した後、各種エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤、離型剤が配合され、又各種低応力付与剤を添加してもよい。

次に本発明の半導体装置封止用エポキシ樹脂組

成物の製造方法について述べる。

無機質充填剤の表面処理は、シラン系カップリング剤処理次いで、ラジカル重合開始剤を均一分散させた液状オルガノシロキサン化合物の処理の順序で行なわれるのが好ましく、ベンシエルミキサー等の高速で混合処理する方法が適している。

さらに残りの原料を配合混合し、加熱ロールによる滑融混練、ニーダーによる滑融混練、押出機による滑融混練、微粉砕後の特殊混合機による混合作りこれらの方々の適宜な組合せによって容易に製造することができる。

なお、本発明の組成物を用いて封止した樹脂封止型半導体装置は、常用の方抜を用いて容易に製造することができる。この封止の最も一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法があるが、インジェクション成形、圧縮成形、注型などによる封止も可能である。エポキシ樹脂組成物は封止の際に加熱して硬化させ、最終的にはこの組成物の硬化によって封止された樹脂封止型半導体装置を得ることができる。硬化に際しては、150℃

以上に加熱することが好ましい。

(実施例)

以下において実施例及び比較例を掲げ本発明を更に詳しく述べる。

なお、実施例及び比較例中、「部」は全て「重量部」を示す。

実施例1

滑融シリカ（東芝セラミックス製）70部と三酸化アンチモン2.0部にA-187（日本ユニカー製エポキシシラン系カップリング剤）0.4部をヘンシェルミキサーを用いて処理後、ナイバーB-S（日本油脂製ベンゾイルパーオキサイド）0.01部、TSF-451-1M（東芝シリコーン製ジメチルポリシリコーンオイル）0.5部を均一に混合を行った表面処理剤を用いて、同様の処理を行った。次に、オルトクリゾールノボラック型エポキシ樹脂（住友化学ESCN-185XL）15部、フェノールノボラック（昭和ユニオン社製BRG-558）8部、奥美化工エポキシ2部、硬化促進剤トリフェニルホスフィン0.2部、カーボ末0.3部、離型剤として、カルナバワックス0.

4部を混合し、70～100℃の二軸ロールで混合混練後、冷却し、タブレット化し、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。

実施例 2～6

実施例の表面処理剤を表-1の配合表に従って調製し、配合した以外は実施例1と同様の組成で配合から製造まで行ない、半導体封止用エポキシ樹脂組成物を得た。

比較例-1

実施例の表面処理剤を用いずA-187(日本ユニカー製)0.4部で処理し、実施例1と同様の組成で配合から製造まで行ない比較試料とした。

比較例-2

実施例の表面処理剤を用いずA-187 0.4部で処理し、次いでTSF-451-1M(東芝シリコーン製)処理後、実施例1と同様の組成で配合から製造まで行ない。比較試料とした。

実施例1～6及び比較例1～2の得られた半導体封止用エポキシ樹脂を用いて低圧トランスファーア成形機(成形条件175℃, 80kg/mm², 3分成形)

により、PSG膜を有するテスト用基板(8mm×8mm)を用いて封止を行った。得られた試料粒子について175℃×8時間熱処理後耐熱衝撃性及び耐温性を評価するため下記のテストを行った。

熱衝撃性テスト： 試料を-65℃～150℃の冷熱サイクルにかけ、PSGクラック発生までのサイクル数を観察測定した。

PSGクラック発生の有無は、試料を発煙硝酸を用いて樹脂を溶かし去り、取り出した粒子を洗浄後観察を行なった。

プレッシャークリッカー
レッドインクテスト： 試料をレッドインク入りの2.5気圧プレッシャークリッカーに入れ、8時間後のリードへのインクの浸入距離の測定を行なった。

4.2アロイとの密着性： 4.2アロイ基板上にランスファア成形により樹脂成形品を形成し、測定面積280mm²への密着強度を引張り方向で測定を行なった。

表-1

	比 較 表					
	1	2	3	4	5	6
A-187 (日本ユニカー製)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TSF-451-1M (東芝シリコーン製)	0.5	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0
TSF-451-1M (東芝シリコーン製)					1.0	
ナバーパス (日本エムテク)	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	
ナイバーパス (日本エムテク)						0.01
体積抵抗率 (Ωcm)	1.0×10^4	2.5×10^4	1.0×10^5	2.0×10^4	2.0×10^4	1.0×10^4
ガラス転移点 (℃)	160	165	164	161	167	163
熱膨脹率 $\alpha_1 \times 10^{-6}$ (deg ⁻¹)	1.9	1.8	1.7	1.4	1.8	2.0
$\times 10^{-4}$ (deg ⁻¹)	6.5	6.1	6.2	6.1	6.1	6.3
曲げ強度 (kg/mm ²)	14.8	13.7	12.4	12.7	14.5	13.3
曲げ剛性 (kg/mm ²)	1357	1293	1190	1207	1270	1307
成形性 (175℃×3分)	OK	OK	OK	OK	OK	OK
42アロイとの密着性 (kg)	5.0	11.1	13.5	3.2	15.7	10.6
プレッシャークリッカー耐候性 (kg)	0.1	0.1	0.1	0.7	0	0.2
フレットチャレンジテスト(175℃)	75	73	120	53	116	59
PSGクラック発生(サブJDD)	75	73	120	53	116	59
	4	4	4	4	4	4

【発明の効果】

表-1の結果より明らかなように、実施例の本発明品は、比較品に比べて表面処理剤の効果が大であり、成形性が低下することなく、リードフレームとの密着性に優れ、プレッシャークリッカーテストにおいても、レッドインクの浸入をおさえ比較例との優位差が大である。しかも熱衝撃性テストのPSGクラック発生の点においても、本発明はすばらしい性能を有することがわかる。

本発明品は、半導体装置の封止に関する分野の高機能化に伴って要求される。熱衝撃性、高耐温性、表面実装指向に有効な手段であり、本発明の工業的価値は、きわめて大きい。

代理人 弁理士 別近憲佑
同 竹花喜久男